

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-067837

(43)Date of publication of application : 12.03.1996

(51)Int.Cl.

C09D 5/24

C09D 5/00

C09D 7/12

(21)Application number : 06-203785

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 29.08.1994

(72)Inventor : NISHIHARA AKIRA  
HAYASHI TOSHIHARU

(54) COATING MATERIAL FOR FORMING UV-IRRADIATION TYPE TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM EXCELLENT IN ELECTRIC CONDUCTIVITY, ABRASION RESISTANCE, AND ADHESION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a coating material for UV-irradiation type transparent conductive film which contains a titanate bearing a specific group at a specific ratio as a coating film-modifier, and is useful in the field of computers because it is excellent in abrasion resistance, adhesion and electric conductivity without adverse effect on the transparency.

CONSTITUTION: This coating material is obtained by adding (A) fine particles of an electrically conductive substance and (B) a binder and further (C) a titanate bearing dialkyl phosphite groups (preferably a compound of formulas I-III) in a proportion of 0.4-10wt.% based on the component (A). As a component A, for example, particles of indium oxide doped with tin of less than 0.2µm particle sizes are preferably used in addition to the powder of tin oxide doped with antimony.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.08.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

④



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-67837

(43) 公開日 平成8年(1996)3月12日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D	5/24	P Q W		
	5/00	P N V		
	7/12	P S J		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-203785

(22) 出願日 平成6年(1994)8月29日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 西原 明

埼玉県大宮市北袋町一丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社中央研究所内

(72) 発明者 林 年治

埼玉県大宮市北袋町一丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 導電性、耐摩耗性、および密着性に優れたUV照射型透明導電膜形成用の塗料

(57) 【要約】

【目的】 導電性、耐摩耗性、および密着性に優れたUV照射型透明導電膜形成用の塗料を提供する。

【構成】 溶剤に導電性微粉末、および結合剤を配合してなるUV照射型透明導電膜形成用の塗料が、ジオクチルホスファイト基を有するチタネート剤を導電性微粉末に対する割合で0.4～10重量%含有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】溶剤に導電性微粉末、および結合剤を配合してなるUV照射型透明導電膜形成用の塗料において、前記塗料がジアルキルホスファイト基を有するチタネート剤を導電性微粉末に対する割合で0.4～10重量%を含有することを特徴とするUV照射型透明導電膜形成用の塗料。

【請求項2】ジアルキルホスファイト基を有するチタネート剤が、下記化学式1からなる請求項1記載のUV照射型透明導電膜形成用の塗料。

【化1】



\*



## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は導電性、耐摩耗性、および密着性に優れたUV照射型透明導電膜の形成が可能な塗料に関する。

【0002】

【従来技術】従来、一般に塗布、印刷、或いはスプレーなどによりガラス、プラスチック、或いはフィルム上にUV照射型透明導電膜を形成することが行われている。これらのUV照射型透明導電膜には、例えば特開平5-239409に記載されるように、溶剤に導電性微粉末、および結合剤を配合してなるUV照射型透明導電膜形成用の塗料が用いられている。

【0003】また、上記従来UV照射型透明導電膜形成用の塗料において、導電性微粉末としてアンチモンがドーパされた酸化スズ粉末が知られている。さらに同じく結合剤としてテトラアルコキシシランを加水分解縮合して得られるシロキサン系ポリマー、溶剤としてメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類などの一般的なシロキサン系ポリマー合成溶剤、或いは分散相溶性のある溶剤が用いられていることも知られている。

【0004】さらに必要に応じて、カップリング剤としてビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタアクロキシプロピルトリメトキシシランなど、光増感剤としてベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテルなどが用いられていることも知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】一方、近年のコンピューター、TV、液晶ディスプレイ、或いはタッチパネルなどの高性能化はめざましく、これに伴いこれらに用いられるブラウン管の画像表面、或いはディスプレイ、タ

\*【請求項3】ジアルキルホスファイト基を有するチタネート剤が、下記化学式2からなる請求項1記載のUV照射型透明導電膜形成用の塗料。

【化2】



【請求項4】ジアルキルホスファイト基を有するチタネート剤が、下記化学式3からなる請求項1記載のUV照射型透明導電膜形成用の塗料。

10 【化3】

\*

ッチパネルの電極などはより一層の導電性、耐摩耗性、および密着性の向上が求められているが、上記塗料においてはこれにより形成される塗膜の導電性、耐摩耗性、および密着性が十分でないために、これらの要求には満足に対応することができないのが現状である。

20

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明らは上記の問題点に鑑み、導電性の向上化は勿論のこと、耐摩耗性、および密着性に優れた塗布型の透明導電膜形成用の塗料を開発すべく研究を行った結果、従来のUV照射型透明導電膜形成用の塗料中に、新たにジアルキルホスファイト基を有するチタネート剤、望ましくは、上記化学式1～3に示されるチタネート剤を導電性微粉末に対する割合で0.4～10重量%（以下、特に記載のない限り%は重量%を示す）を含有するUV照射型透明導電膜形成用の塗料が上記目的の達成に最適であるという研究結果を得たのである。

【0007】この発明は、上記の研究結果に基づいてなされたものであって、溶剤に導電性微粉末、および結合剤を配合してなるUV照射型透明導電膜形成用の塗料で、塗膜改質剤としてジアルキルホスファイト基を有するチタネート剤を導電性微粉末に対する割合で0.4～10%を含有することを特徴とする耐摩耗性、密着性、および導電性に優れたUV照射型透明導電膜形成用の塗料である。

【0008】尚、本発明のUV照射型透明導電膜形成用の塗料において、塗膜改質剤として加えたジアルキルホスファイト基を有するチタネート剤を導電性微粉末に対する割合で0.4～10%と定めたのは、その含有量が0.4%未満でも、または10%を越えても所望の優れた導電性、耐摩耗性、および密着性を確保することができないためである。

【0009】また、本発明のUV照射型透明導電膜形成用の塗料の導電性微粉末としては、従来から知られているアンチモンがドーパされた酸化スズ粉末のほかに、例

50

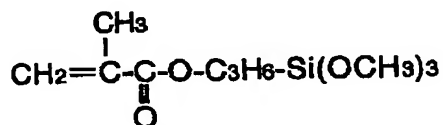
例えば粒子径0.2 μm以下の錫ドーブの酸化インジウムを用ると、更に好ましい結果が得られ、あるいはドーブ剤によって導電性を付与した酸化亜鉛を用いることも有効であることを見出した。また、より優れた耐摩耗性、および密着性を発現させるために、結合剤にはテトラアルコキシシランを加水分解縮合して得られるシロキサン系ポリマー（以下結合剤と呼ぶ）を用い、その添加割合（以下、結合剤添加比という）は、結合剤の量を結合剤に含まれるシロキサン量のSiO<sub>2</sub>換算量で表現した場合、結合剤添加比＝（導電性微粉末の量）／（結合剤の量）＝95／5～10／90の範囲内の量を加えて使用することが好ましい。

【0010】

【実施例】以下、本発明UV照射型透明導電膜形成用の塗料を実施例により説明する。溶剤として重量比にて98：2のエタノールとブタノールの混合溶剤（以下、混合溶剤という）およびメチルエチルケトン、導電性微粉末としていずれも平均粒径が0.025 μmにして、Sb：10原子％含有の酸化スズ粉末（以下ATO粉末という）、およびSn：5原子％含有の酸化インジウム粉末（以下ITO粉末という）を、結合剤として下記の製法により合成したシロキサン系ポリマーの結合剤1および結合剤2を含む結合剤合成液1と結合剤合成液2を、塗膜改質剤として前記化学式1～3の組成を有するジアルキルホスファイト基を有するチタネート剤を、さらにカップリング剤として下記化学式4、5を有するメトキシシランを用意した。

【0011】

【化4】



【0012】

【化5】



【0013】尚、結合剤合成液1としては500 mlのガラス製の4ツ口フラスコを用い、30 ml/minの流量で乾燥窒素を流しながらテトラエトキシシラン：140 gとエチルアルコール：240 gを加え、純水：50 gに溶解したマレイン酸：1.5 gを攪拌しながら1時間で滴下し、その後70℃で4時間反応してSiO<sub>2</sub>換算で結合剤1を9.1%含む結合剤合成液1を製造した。また、結合剤合成液2としては同様に500 mlのガラス製の4ツ口フラスコを用い、テトラエトキシシラン：140 gとエチルアルコール：240 gを加え、純水：25 gに溶解した12N-HCl：1.0 gを攪拌しながら一度に加え、その後80℃で6時間反応して同様にSiO<sub>2</sub>換算で結合剤2を9.6%含む結合剤合成液2を製造した。

【0014】についてこれら導電性微粉末、結合剤合成液、溶剤、カップリング剤、光増感剤、塗膜改質剤の原料を表1に示される割合に配合・混合することにより本発明塗料1～13および従来塗料1、2を製造した。なお、導電性微粉末配合比と結合剤合成液配合比から結合剤添加比を計算し表1に示す値を得た。

【0015】この結果得られた本発明塗料1～13および従来塗料1、2について、これをガラス基体（厚さ2 mm、可視光透過率測定値：91%、ヘーズ測定値：0%）に塗布し、100℃で乾燥した後、5,000 mJ/cm<sup>2</sup>のUVを照射することにより透明導電膜を得た。この結果得られた各透明導電膜について、まず、透明性を評価する目的で、分光光度計を用いて550 nmにおける可視光透過率を測定し、ついでヘーズメーターを用いてヘーズを測定し、また導電性を評価する目的で4探針法により表面抵抗を測定し表2に示す結果を得た。さらに摩耗性、密着性を評価する目的で消ゴム（ライオン50-50）を用いてストローク幅5 cm、1 kg荷重で往復摩擦を行い、各200回、400回、および600回の往復摩擦を行い、同様の方法でヘーズを測定し摩擦前と摩擦後の塗膜のヘーズの変化：ΔHについて表2に示す結果を得た。

【0016】

【表1】

種 別	塗 料 の 配 合 組 成 (重量%)										結合剤 添加比
	導電性微粉末		結合剤合液		塗膜改質剤		ハーフワッパ剤		光増感剤 ( $\gamma$ -ブチロラクトン系)		溶 剤
	種類	配合比	種類	配合比	記号	配合比	記号	配合比	配合比	配合比	
本発明 塗料	1	0.41		23.61	化1	0.0017	—	—	0.0004	残り	0.18
	2	0.41		23.61	化2	0.0144	—	—	—	残り	0.18
	3	0.41		23.61	化3	0.0400	—	—	—	残り	0.18
	4	6.70		3.73	化1	0.1005	—	—	—	残り	18.61
	5	5.30		17.59	化2	0.4000	—	—	—	残り	3.12
	6	0.71		61.28	化3	0.0426	—	—	—	残り	0.12
	7	12.00	合成液 2	31.07	化1	0.1800	—	—	—	残り	4.00
	8	8.50		15.54	化2	0.6000	—	—	—	残り	5.67
	9	8.50		15.54	化3	0.0320	—	—	—	残り	5.67
	10	0.33		24.65	化1	0.0017	化4	0.41	—	残り	0.14
	11	0.33		24.65	化1	0.0205	化5	0.41	—	残り	0.14
	12	8.00	合成液 1	2.00	化1	0.0400	化4	2.00	—	残り	4.00
	13	8.00		2.00	化1	0.4000	化5	2.00	0.0004	残り	4.00
従来 塗料	1	0.41	合成液 1	23.61	—	—	化4	0.41	0.0004	残り	0.18
	2	0.41		23.61	—	—	化5	0.41	0.0004	残り	0.18

種 別		可視光透過率 (%)	ヘーズ (%)	表面抵抗 ( $\Omega/\square$ )	消しゴム往復摩擦によるヘーズ変化 $\Delta H$ (%)		
					200回	400回	600回
本発明 塗料	1	88.6	0.3	$3.3 \times 10^6$	0.7	0.8	0.9
	2	87.0	0.5	$3.2 \times 10^6$	0.5	0.6	0.8
	3	88.2	0.6	$2.8 \times 10^6$	0.8	1.0	1.4
	4	87.1	0.4	$2.0 \times 10^6$	1.2	1.9	2.1
	5	88.2	0.4	$1.4 \times 10^6$	1.0	1.2	1.5
	6	87.8	0.5	$1.2 \times 10^6$	0.6	0.7	0.8
	7	89.2	0.3	$7.4 \times 10^3$	1.0	1.3	1.6
	8	88.6	0.4	$3.1 \times 10^3$	0.8	1.2	1.5
	9	88.4	0.2	$4.2 \times 10^3$	1.3	1.6	2.1
	10	88.8	0.3	$5.2 \times 10^5$	0.7	1.0	1.4
	11	88.0	0.3	$6.0 \times 10^5$	0.8	1.1	1.5
	12	87.1	0.6	$1.5 \times 10^7$	0.7	0.8	0.9
	13	87.0	0.5	$1.9 \times 10^7$	0.6	0.7	0.8
従来塗料	1	83.5	3.8	$2.1 \times 10^8$	全面剥がれ	—	—
	2	84.4	4.2	$8.8 \times 10^8$	全面剥がれ	—	—

【0018】

【発明の効果】表2に示される結果から、本発明塗料1～13は、従来塗料1、2と比較して、透明性を損なうことなく耐摩耗性、密着性、および導電性に優れたUV照射型透明導電膜を形成することができることが明らかであり、本発明塗料をコンピューターあるいはTVのC

20 RT表面に塗布すれば長期の使用にわたって帯電防止の効果を維持することができ、またタッチパネルの表面に使用すれば長期間にわたって正確な入力が可能となる。さらに、本発明の塗料を使用すれば塗布法によって高細密液晶ディスプレイの電極を製造も可能であるので、その産業上の効果は極めて大きい。

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**